

DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UNA PLANTA PILOTO PARA LA
ELABORACIÓN DE MEMBRANAS DE FIBRA HUECA DE POLIPROPILENO.

ROSA ISABEL BERNAL CONDIA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2014

DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UNA PLANTA PILOTO PARA LA
ELABORACION DE MEMBRANAS DE FIBRA HUECA DE POLIPROPILENO.

ROSA ISABEL BERNAL CONDIA

Trabajo de grado para optar por el Título de
Ingeniero Químico

Director:

CARLOS JESUS MUVDI NOVA

Ing. Químico, Ph.D., MSc.

Codirector:

CHRISTIAN DAVID GARCIA JIMENEZ

Ing. Químico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2014

DEDICATORIA

A DIOS por permitirme culminar con éxito el esfuerzo de todos estos años de estudio. Para Él mi agradecimiento infinito.

A mis padres, Luis Alejandro Bernal y Julia Elizabeth Condia, no hay un día en el que no le agradezca a dios el haberme colocado entre ustedes, la fortuna más grande es tenerlos conmigo y el tesoro mas valioso son todos y cada uno de los valores que me inculcaron.

A mis hermanos, Nancy, Alejandro (totoy) y Alejandra. Por su ayuda y apoyo incondicional que me brindaron en los momentos que más lo necesité, mis sinceros agradecimientos.

A mis familiares y amigos/as. Que de una u otra forma me ayudaron y participaron para que lograra el presente éxito profesional. Gracias por sus palabras de aliento y fe en mí.

AGRADECIMIENTOS

Debo agradecer de manera especial y sincera al Profesor Carlos Jesus Muvdi Nova y a Christian Garcia por su apoyo y confianza en mi trabajo.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento a don Eduardo Carreño técnico del laboratorio de procesos, por su importante aporte, su disponibilidad y paciencia en el desarrollo de esta tesis.

A la Universidad Industrial de Santander y a todos los profesores quienes me transmitieron todos sus conocimientos académicos y humanos.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	12
1. METODOLOGÍA	19
1.1. Etapa 1. Construcción del diagrama de fase.....	19
1.2. Etapa 2. Diseño y construcción de la planta piloto.	20
1.3. Etapa 3. Implementación de la planta piloto	20
1.4. Materiales y métodos.....	21
1.4.1. Insumos.....	21
1.4.2. Determinación de los puntos de cristalización.....	22
1.4.2. Determinación del punto de nube	22
1.4.3. Preparación de la premezcla polipropileno y aceite de palma.....	23
1.4.4 Microscopía electrónica de barrido	23
2. ANÁLISIS Y RESULTADOS	24
2.1. Diagrama de fases	24
2.2. Piloto diseñado para la elaboración de membranas de fibra hueca	25
2.3. Condiciones de operación para obtener una fibra hueca.....	31
2.3.1. Caracterización de las fibras huecas.....	33
CONCLUSIONES.....	36
RECOMENDACIONES	37
BIBLIOGRAFÍA.....	38
ANEXOS.....	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de un diagrama de fases.....	14
Figura 2. Planta piloto para la elaboracion de membranas de fibra hueca.....	16
Figura 3. Cuadro metodológico.....	19
Figura 4. Diagrama de fases para el sistema pp /soja (kim <i>et al.</i> , 1995) y pp/aceite de palma.....	24
Figura 5. Planta piloto diseñada.....	26
Figura 6. Extrusora.....	26
Figura 7. Tornillo de la extrusora.....	27
Figura 8. Mezclador.....	27
Figura 9. Zonas de la extrusora.....	27
Figura 10. Spinneret. a) entrada de aceite al spinneret. b) spinneret instalado en la extrusora. (c) plano del spinneret.....	28
Figura 12. (a) Hilador. (b) Rodillos del hilador.....	30
Figura 13. (a) Depósito de aceite. (b) sistema de calentamiento del depósito de aceite.....	30
Figura 14. Fibras obtenidas.....	32

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de la extrusora.....	20
Tabla 2. Condiciones de operación del piloto para una concentración del 20%p/p y 30 % p/p de PP.....	32
Tabla 3. Experimentos realizados.....	33
Tabla 4. Diámetros internos y espesor de las fibras obtenidas.....	35

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Protocolo de manejo.....	41
Anexo B. Limpieza del equipo.....	42

RESUMEN

TITULO: DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UNA PLANTA PILOTO PARA LA ELABORACIÓN DE MEMBRANAS DE FIBRA HUECA DE POLIPROPILENO*.

AUTOR: ROSA ISABEL BERNAL CONDIA**

PALABRAS CLAVE: Fibra hueca, separación de fases inducida térmicamente, aceite de palma, polipropileno.

CONTENIDO:

En Colombia en particular no se tiene una amplia comercialización de membranas. Lo anterior se debe a que este tipo de tecnología se considera costosa, ya que la materia prima necesaria y los equipos adecuados no se encuentran en el país; lo cual incrementa los costos de implementación. Además, no se cuenta con personal experto que pueda desarrollar este tipo de tecnología; sin embargo, es necesaria una mayor implicación de la industria con miras a desarrollar las membranas a un nivel comercial

En este trabajo se diseñó e implementó el primer piloto de laboratorio diseñado para la elaboración de fibras huecas de polipropileno (PP) en Colombia, utilizando la técnica de separación de fases inducida térmicamente y aceite de palma como solvente.

Se determinó el diagrama de fases para el sistema polipropileno-aceite de palma. Se encontró que la zona que asegura la separación de fases se encuentra ubicada entre el 20-60 %p/p de PP. Igualmente se establecieron los rangos de operación del piloto que aseguran la obtención de fibras huecas para las composiciones trabajadas del 20 y 30%p/p de PP; temperatura de extrusión: 230-200°C (20%p/p) y 250-220°C (30% p/p), distancia al baño de enfriamiento de 5-15 cm (20%p/p y 30%p/p) y velocidad de recogida de 15-20 rpm (20%) y 18-26 (30%).

Las fibras huecas de PP/aceite de palma presentaron una estructura densa, diámetro interno entre 0,63-2,0 mm y espesor entre 0,16-0,59 mm, los cuales no presentaron significancia con respecto a las condiciones de operación.

*Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías Físico-Químicas. Escuela de ingeniería Química. Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Director: Carlos Jesús Muvdi Nova Ingeniero Químico, MSc, PhD. Codirector: Christian García, Ingeniero Químico.

ABSTRACT

TITLE: DESIGN AND IMPLEMENTATION OF A PLANT PILOT FOR THE PRODUCTION OF POLYPROPYLENE HOLLOW FIBER MEMBRANE*

AUTHOR: Rosa Isabel Bernal Condia**

KEYWORDS: Hollow fiber, thermally induced phase separation, palm oil, polypropylene.

CONTENT

In Colombia in particular do not have a wide commercialization of membranes. The above is due to this type of technology is considered expensive because the raw material required and the right equipment are not in the country, which increases the costs of implementation. Furthermore, there is no skilled personnel who can develop this type of technology.

In this paper, was designed and implemented the first laboratory pilot for the production of polypropylene hollow fibers (PP) in Colombia, using the technique of thermally induced phase separation and palm oil as solvent; however, a greater involvement of industry is necessary with a view to develop the membranes at a commercial level

Phase diagram for polypropylene-palm oil system was determined. It was found that the zone ensuring phase separation is located between 20-60% w/w of PP. Moreover, ranges for operating conditions that assure hollow fibers were established for PP concentrations of 20 and 30% w/w; extrusion temperature: 230-200 °C (20% w/w) and 250-220 °C (30% w/w), cooling bath distance of 5-15 cm (20% w/w and 30% w/w) and collection speed 15-20 rpm (20%w/w) and 18-26 (30%w/w).

The PP/palm oil hollow fibers had a dense structure, internal diameter ranging from 0.63 to 2.0 mm and a thickness between 0.12-0.16 mm, which showed no significance with respect to the operating conditions.

*Degree work

** Physical-Chemical engineering faculty. School of Chemical Engineering. Food Science and Technology Research Center. Director: Carlos Jesus Muvdi Nova Chemical Engineer, MSc, PhD. Co-Director: Christian Garcia, Chemical Engineer.

INTRODUCCIÓN

Las membranas poliméricas constituyen un creciente mercado en cuanto a la separación de gases, líquidos, metales y microorganismos. Esto debido a sus altas capacidades de separación en donde el nivel de pureza requerido sea del 95 al 99 %, grandes ahorros en energía, bajo costo y alta selectividad (Matsuyama *et al.*, 2001).

Frecuentemente la investigación a nivel de laboratorio arroja resultados prometedores. Sin embargo, es necesaria una mayor implicación de la industria con miras a desarrollar las membranas a un nivel comercial e incentivar la incorporación de los módulos de membranas junto a otras unidades de proceso.

En Colombia en particular no se tiene una amplia comercialización de membranas. Lo anterior se debe a que este tipo de tecnología se considera costosa, ya que la materia prima necesaria y los equipos adecuados no se encuentran en el país; lo cual incrementa los costos de implementación. Además, no se cuenta con personal experto que pueda desarrollar este tipo de tecnología.

Dado el potencial de esta tecnología, se han realizado estudios y desarrollos para la solución de dificultades de carácter técnico, entre ellos: la selección de materiales y los procesos de fabricación (García *et al.*, 1998).

En cuanto al material que constituyen las membranas, cualquier polímero puede ser empleado para su elaboración. Sin embargo, en la práctica solo se emplean algunos de ellos, debido principalmente a problemas de solubilidad y estabilidad física y química. Entre los más utilizados comercialmente está el polipropileno (PP). Este es un polímero de bajo costo, con buenas propiedades mecánicas, alta estabilidad térmica y excelente resistencia a los ácidos, álcalis y disolventes orgánicos (Lloyd *et al.*, 1990).

El método más utilizado para la elaboración de membranas de PP es el de separación de fases inducida térmicamente (TIPS). En este método se forma una solución homogénea de polipropileno/solvente por encima de la temperatura de fusión del PP puro, y luego la separación de fases se induce por enfriamiento de la solución (Berghmans *et al.*, 1995).

En este método, el solvente juega un papel importante en la formación de la membrana, ya que a temperaturas elevadas, el polímero debe disolverse para formar una solución homogénea. A una determinada temperatura, el polímero ya no es soluble y la separación de fases ocurre, resultando una estructura porosa después de la extracción del solvente (Winn *et al.*, 2002).

La separación de fases desempeña un papel fundamental en la estructura del material, determinando las propiedades y aplicaciones finales de estos (Lee *et al.*, 1992). Ho *et al.*, 2004 y Grijpma *et al.*, 2004, han determinado que la formación de la membrana depende de la interacción polímero-solvente. Esta interacción se representa mediante el diagrama de fases.

En general, los diagramas de fases de mezclas van a estar severamente afectados por las propiedades moleculares de los componentes que forman la mezcla, tales como el peso molecular y la composición química (Munk *et al.*, 1989).

El diagrama de fases de una mezcla binaria se compone de dos líneas fronteras como se muestra en la Figura 1, que son (Masselin *et al.*, 2001):

- Línea binodal: Es la curva que separa la región donde la mezcla homogénea es estable, de la región metaestable (equilibrio de fases). Esta línea la componen los puntos de nube.
- Línea de cristalización: Es la curva que limita la región donde la mezcla homogénea es inestable. La componen los puntos de cristalización.

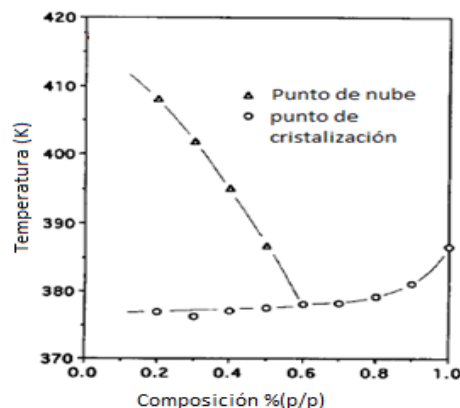


Figura 1. Esquema de un diagrama de fases. Fuente: Kim *et al.*, 1995

El fenómeno de transición de fases ocurre entre los límites de la línea binodal y de cristalización, distinguiendo tres zonas: el estado homogéneo (arriba de la línea binodal), estado metaestable (binodal-cristalización) y estado inestable (debajo de la línea de cristalización).

La cristalización del solvente puede inducir la separación de fases de la solución polimérica cuando la temperatura es baja, este tipo de separación de fases es llamado solido-líquido (debajo de la línea de cristalización).

La morfología de los cristales de solvente cambia con el tipo de solvente, la concentración de polímero, la temperatura de cristalización y el gradiente de temperatura aplicado a la solución polimérica. Teóricamente las membranas elaboradas de esta manera tienen una morfología tubular anisotrópica (organización irregular) con una estructura interna similar a la de una escalera (Zhang *et al.*, 2002; Nam *et al.*, 1999; Schugens *et al.*, 1996).

Cuando la temperatura de cristalización del solvente es más baja que la temperatura de separación de fases de una solución polimérica amorfa, la separación de fases líquido-líquido ocurre. Entre las curvas binodal y de cristalización del diagrama de fases, la separación de fases líquido-líquido se produce por un mecanismo de nucleación y crecimiento. La estructura obtenida es generalmente dispersa (Grijpma *et al.*, 2004).

Una de las características de la separación de fases en mezclas poliméricas es la aparición de turbidez en las muestras (McGuire *et al.*, 1993). Las mezclas poliméricas cuando se separan en fases, sufren un cambio en su aspecto: pasan de ser translúcidas a turbias. El punto en el cual se produce este tránsito se conoce como punto de nube. La unión de los puntos de nube para diferentes composiciones de la mezcla, define la línea binodal.

A ese respecto Matsuyama *et al.*, 2001, reportaron el efecto de tres solventes, salicilato de metilo (MS), difenil éter (DPE), y difenilmetano (DPM), tanto para el diagrama de fases, como para el crecimiento del poro. Determinando que la curva de punto de nube se desplazó a una temperatura más baja en el siguiente orden: PP / MS (150°C), PP / DPE (140°C), y PP / DPM (130°C). En cuanto a los tamaños de poros se encontró 0,35; 0,40; 0,5 μm en los tres sistemas respectivamente. .

Kim *et al.*, 1995, preparó membranas de fibra hueca a partir de un sistema de aceite de soja / polipropileno por TIPS, del cual concluyó que la cantidad de solvente determina el tamaño de los poros de la membrana; en sus estudios utilizó concentraciones del 30 y 50% de polipropileno, obteniendo espesores de 0,25 mm y 0,2 mm respectivamente. Gu *et al.*, 2000, preparó membranas porosas de fibra hueca a partir de mezclas de polipropileno isotáctico (mismo orden) y atáctico (sin orden) por TIPS y posterior estiramiento en frío. Sin embargo, los flujos de agua pura de las membranas mencionadas anteriormente fueron bajos (aproximadamente en 0,022 l/m²).

Para la elaboración de membranas de fibra hueca autores como Matsuyama *et al.*, 2003, emplearon un piloto como el representado en la Figura 2, en el cual el polímero y el solvente se mezclan en el recipiente a una temperatura determinada, luego la solución de polímero homogénea se alimenta al spinneret (boquilla especial para elaborar fibras huecas) y mediante nitrógeno se consigue el espacio interior de la fibra hueca. La fibra hueca extruida desde el spinneret entra en el

baño de coagulación para inducir la separación de fases. Finalmente, se almacena la membrana mediante un recolector para posteriormente extraer el solvente.

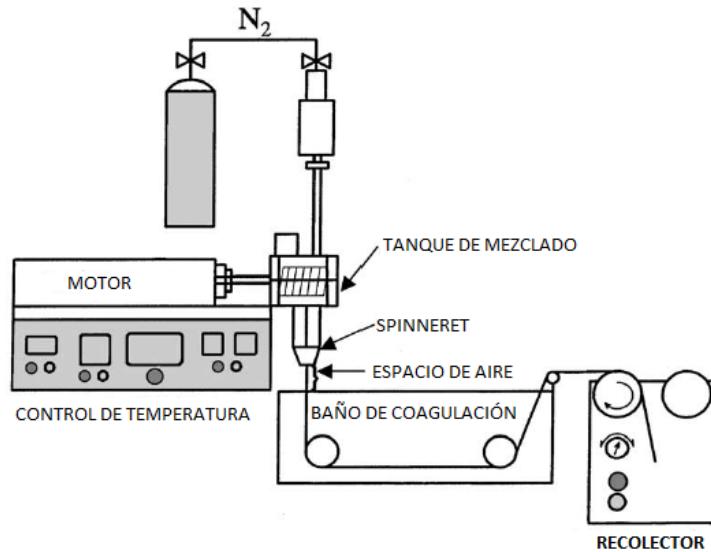


Figura 2. Planta piloto para la elaboración de membranas de fibra hueca. Fuente: Matsuyama *et al.*, 2003.

De acuerdo al trabajo de Matsuyama *et al.*, 2003, el equipo para la elaboración de membranas de fibra hueca está compuesto de las siguientes partes:

- Tanque para la mezcla polímero-solvente.
- Spinneret, el cual es una boquilla especial para elaborar fibras huecas.
- Baño de coagulación donde se induce la separación de fases.
- Recolector, el cual determina la velocidad lineal a la que la fibra debe ser extruida. El espesor o la forma de la fibra dependen de la relación entre el caudal de alimentación del material extruido y la velocidad de recolección.

Además, utilizan gas nitrógeno para proporcionar un espacio interior de la fibra hueca. En este trabajo, sin embargo, un solvente se introduce en el orificio interior de la fibra para garantizar que sea hueca. Según estudios de Kim *et al.*, (1995) es

posible utilizar un solvente orgánico, como el aceite de soja, en lugar del gas nitrógeno para conseguir una fibra hueca.

En este trabajo se utilizó como solvente aceite de palma, debido a que a la temperatura de humo de este aceite es de 371 °C, superior a otros aceites como el de soja (257 °C), maíz (246°C) y oliva (191 °C) (*Zaliha et al., 2004*, 2006), lo que le confiere la ventaja de resistir mayores temperaturas de tratamiento; por otra parte, la viscosidad a 40 °C es de cerca de 39,35 cP, para el de soja es de 45,95 cP y de 297.67 cP para el aceite de higuera o castor (*Tangsathitkulchai, 2004*; *Zaliha, 2004*). De acuerdo a ello se requiere menor potencia en los sistemas de bombeo para el transporte. Por lo anterior se escogió el aceite de palma como nuevo solvente; además en Colombia este representa el 93% de la producción primaria nacional de aceites y grasas (*Fedepalma, 2012*). A la fecha, no existen estudios sobre el uso de aceite de palma como solvente para la elaboración de membranas de fibra hueca.

En la elaboración de membranas es indispensable tener en cuenta la temperatura de la extrusora. Según la literatura, temperaturas por debajo de 70 °C se deben evitar en cualquier lugar dentro de la extrusora, porque en ese caso, la solución pasaría vitrificándose, bloqueándola. La temperatura también debe ser superior a 100 °C, ya que la cristalización se induce cuando la solución se enfría lentamente. Si se ha producido accidentalmente la cristalización, la solución tiene que ser calentada por encima de la temperatura de fusión (aproximadamente 150 °C). Por esa razón, la temperatura dentro de la extrusora debe fijarse a aproximadamente 150 °C (*Yang et al., 2005*). Igualmente, *Kim et al., (1995)* concluyó que para temperaturas de hilado inferiores a 140 °C, la fibra hueca se solidifica y la distribución de poro no se lleva a cabo uniformemente. Por encima de 250 °C la fibra hilada no mantiene su forma hueca y colapsa debido a la baja viscosidad. Con base en esto es conveniente utilizar un rango de temperatura de aproximadamente 160 – 250 °C.

De acuerdo a estudios previos, para una longitud de espacio de aire de 4 mm y una temperatura de extrusión de 140 °C, la morfología de las fibras es asimétrica, con tamaños de poro crecientes desde 0,17 μm en el centro de la fibra hacia su exterior en 0,45 μm (Chang *et al.*, 2005). De esta forma resultan poros mucho más grandes en el exterior debido a que el enfriamiento que es mucho más rápido. Dado que el único efecto del espacio de aire es una reducción en la permeabilidad debida a la disminución del tamaño de los poros , es aconsejable utilizar espacio de aire entre 5mm y 10mm para la producción de fibras huecas porosas mediante el proceso de TIPS (Yang *et al.*, 2005).

Por otro lado, Shang *et al.*, 2003, investigó la elaboración y el rendimiento de membranas de fibra hueca de poli (etileno-alcohol vinílico) (EVOH). En este estudio se concluyó que el flujo de permeado se puede mejorar aumentando a 25°C la temperatura del baño de coagulación, la velocidad de recogida a 15 m/min y disminuyendo el etileno a 20 %p/p en el EVOH.

En este trabajo se diseñó e implementó una planta piloto para la elaboración de membranas de fibra hueca de polipropileno utilizando aceite de palma como un nuevo solvente. Este enfoque tiene la ventaja que en Colombia la palma de aceite es un caso exitoso de desarrollo empresarial. Estudios como el de Kim *et al.*, 1995, muestran la posibilidad de trabajar con aceites vegetales como solvente. Igualmente, el aceite de palma presenta similitudes con el aceite de soja, anteriormente utilizado en la elaboración de este tipo de membranas.

Es importante mencionar que este es el primer piloto de su estilo en Colombia y se espera que su implementación permita mejorar el conocimiento de método TIPS, y así contribuir en la adquisición de conocimiento en el área de elaboración de membranas de fibra hueca.

En los alcances de este proyecto está la obtención de fibras huecas que mediante posteriores estudios permitan la obtención de membranas con características específicas.

Este trabajo hace parte del proyecto Colciencias-UIS-Promiltec S.A.S. código 1102-5022-7720 titulado “Aumento de la productividad de jarabes de glucosa obtenidos a partir de hidrolizados de almidón de yuca”.

1. METODOLOGÍA

La metodología planteada en este proyecto consta de tres etapas. Cada una descrita en la Figura 3. En el diagrama se presenta las etapas junto con las actividades realizadas, las entradas y salidas de cada una de ellas.

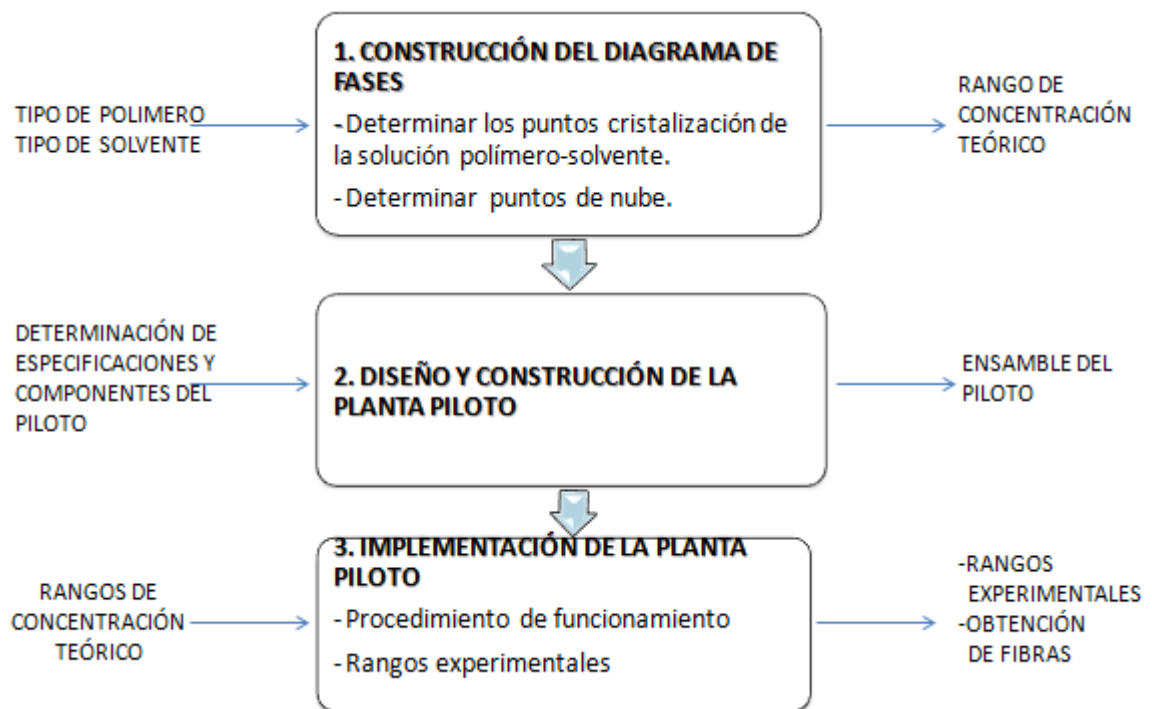


Figura 3. Cuadro metodológico. Fuente: Autor

1.1. Etapa 1. Construcción del diagrama de fase.

El principal objetivo de esta etapa fue determinar el rango de concentración en polímero apropiado para la elaboración de fibras; determinado a partir de la región metaestable del diagrama fases, ubicada entre la línea binodal y de cristalización.

1.2. Etapa 2. Diseño y construcción de la planta piloto.

Para el diseño de la planta piloto se investigó sobre los pilotos utilizados por autores como Matsuyama *et al.*, 2003, entre otros, y se tomaron como base algunas partes como el tanque de enfriamiento y el recolector, y se hicieron modificaciones para obtener el piloto requerido para este proyecto.

La elaboración y ensamble de cada una de las partes del piloto se realizó con la ayuda de la empresa BIMEK LTDA., y para la parte eléctrica se contó con la asesoría del personal de mantenimiento de la Universidad Industrial de Santander.

1.3. Etapa 3. Implementación de la planta piloto

En esta etapa fue necesario conocer los rangos de operación teóricos para las variables importantes del proceso dentro de los cuales puede operar la planta piloto y de esta forma obtener fibras huecas. Para implementar el piloto, se elaboraron premezclas de polipropileno-aceite de palma, con composiciones del 20 y 30 %p/p en polímero. Se escogieron estas composiciones según pruebas preliminares. Se desarrollaron los protocolos para la puesta en marcha del piloto, junto con las recomendaciones y los ajustes a tener en cuenta durante su uso.

Durante la puesta en marcha siempre se comprobó que saliera inicialmente aceite por el *spinneret* (*por el espacio correspondiente, para generar la fibra hueca*) y luego se hizo pasar en la alimentación la premezcla con las siguientes condiciones en la extrusora:

Tabla 1. Condiciones de la extrusora

ZONA 1 (Alimentación)	ZONA 2 (Transición)	ZONA 3 (Compresión)
160°C	180°C	200°C

Fuente: Autor

La zona 4 (presurización y homogenización) estuvo sujeta a cambios según la fibra obtenida; primero se inició con una temperatura de 270 °C (según recomendaciones técnicas de la empresa que realizó el ensamble del piloto), pero la fibra no era estable y se redujo hasta 250°C donde se obtuvo una fibra hueca estable, este valor se consideró como el punto máximo de operación del piloto. Para encontrar el punto mínimo se redujo la temperatura hasta 220°C, por debajo de este punto no se conseguía que la fibra estuviese hueca.

El espacio de aire entre el spinneret y el baño de enfriamiento se fijó llenando el baño con agua hasta su nivel máximo de operación. Para el valor mínimo se trabajó con el nivel de agua que mantuviera los rodillos de recolección sumergidos.

La velocidad máxima de recolección se determinó como la velocidad a la cual la fibra no se rompía y para el punto mínimo se determinó la velocidad a la cual la fibra se empezaba a acumular en el baño de enfriamiento.

Después de obtener la fibra hueca se realizó la extracción del aceite utilizando hexano como agente extractor (Yang *et al.*, 2005). Para ello las fibras fueron pesadas y sumergidas en hexano durante 6 h. Se realizaron varios lavados (2 - 3) hasta obtener peso constante de las fibras. Las fibras obtenidas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB).

1.4. Materiales y métodos

1.4.1. Insumos

-Polipropileno homopolímero suministrado por la empresa PROPILCO S.A con las siguientes propiedades: Aspecto sólido granuloso, color blanco, peso molecular >1000, punto de fusión (°C): 130-170, punto de inflamación: (°C) >300, densidad relativa: 0.9-1.0 g/cm³

- Aceite de palma marca OLEOFLOR de $\rho_{20^{\circ}\text{C}}=0,89$ g/ml y $\mu_{40^{\circ}\text{C}} = 39,35$ cP.
- Hexano para análisis marca MERCK.

2.4.2. Determinación de los puntos de cristalización.

Se prepararon muestras de 10g con una composición de 20-80 %p/p de polipropileno en aceite de palma, las cuales se llevaron en un horno a 190 °C para fundir el polipropileno y así conseguir una mezcla homogénea, agitando cada 10 min durante una hora.

Los valores de composición y cantidad de mezcla polimérica se establecieron de acuerdo a una etapa de experimentación preliminar, donde se comprobó que concentraciones de polímero menores al 20 %p/p no se homogenizaban y concentraciones mayores al 80 %p/p no se podían mezclar debido a su baja fluidez. Estas muestras fueron llevadas a un análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar el punto de cristalización de cada muestra. Estos análisis se realizaron en un equipo DSC-2010, TA Instrument, ubicado en la Escuela de Ing. Química/UIS. El peso de la muestra fue aproximadamente de 10 mg, rampa de calentamiento de 5°C, rango de temperatura de 0 - 200°C, rampa de enfriamiento -2°C/min y rango de temperatura de 200-80 °C. Estas pruebas se realizaron con duplicado.

1.4.2. Determinación del punto de nube

El punto de nube se determinó visualmente, las muestras se prepararon con composiciones de 20-80 %p/p de polipropileno en aceite de palma y se llevaron a un horno hasta 190°C, agitando cada 10 min hasta conseguir una mezcla homogénea, luego se disminuyó la temperatura y se registró la temperatura a la cual la mezcla comienza a presentar turbidez tomándose esto como el punto de nube. Las pruebas se realizaron por duplicado.

1.4.3. Preparación de la premezcla polipropileno y aceite de palma

Esta premezcla es la que fue utilizada como alimentación para el piloto de fibra hueca. Se prepararon 800 g de mezcla del 20 y 30 %p/p de polipropileno, las cuales se calentaron en un tanque enchaquetado (chaqueta con aceite hasta 200°C), agitando constantemente durante 2 h para lograr homogeneidad.

Luego la mezcla se vertió en bandejas y antes del enfriamiento total de la mezcla se cortó en unidades de aproximadamente de 1 cm².

1.4.4 Microscopía electrónica de barrido

Este equipo permite obtener imágenes tanto de la superficie de la membrana, como de secciones transversales de ella. A partir de esas imágenes se puede determinar estadísticamente el tamaño medio de los poros y la distribución de tamaño de poro, la porosidad superficial y volumétrica, la forma y estructura de poro y el espesor de la membrana. (Lal *et al.*, 2000) (Nunes *et al.*, 2002) (Yang *et al.*, 2005). Para estas pruebas se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido Quanta FEG650 ambiental (ESEM) funcionando en el modo de alto vacío, ubicado en el edificio de investigaciones de la Universidad Industrial de Santander.

2. ANÁLISIS Y RESULTADOS

2.1. Diagrama de fases

La Figura 4 muestra una comparación del sistema polipropileno-aceite de soja desarrollado por Kim *et al.*, 1995 y el sistema polipropileno aceite de palma (autor).

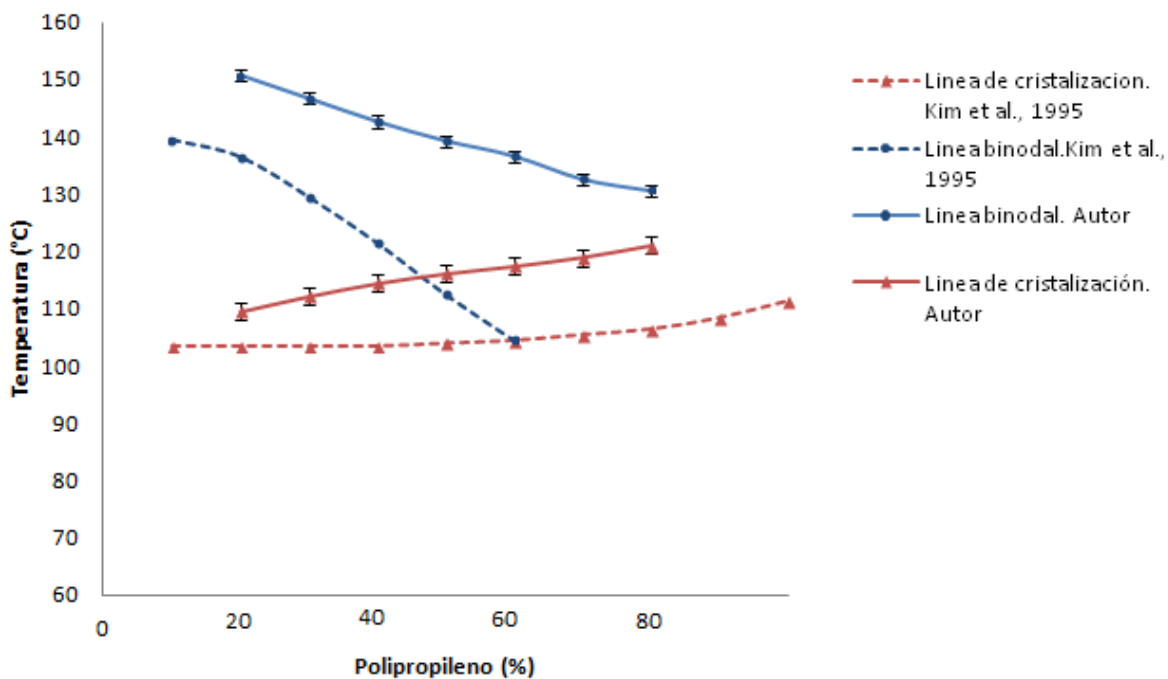


Figura 4. Diagrama de fases para el sistema PP /soja (Kim *et al.*, 1995) y PP/aceite de palma. Fuente: Autor

De ella se observa que la línea binodal se encuentra por encima de la línea de cristalización favoreciendo la separación líquido-líquido (necesaria para la formación de estructuras porosas) (Zhang *et al.*, 2002). Además, se evidencia una disminución del punto de nube y un incremento del punto de cristalización a medida que aumenta la concentración de la mezcla, lo que conlleva a disminuir el gradiente de temperatura y a su vez la región que abarca la separación líquido-líquido; lo anterior afecta la morfología de las fibras.

La línea de cristalización del sistema PP/aceite de palma se encuentra por encima de la línea del sistema PP/aceite de soja. Esta diferencia es debida a diferencias en los pesos moleculares de los polímeros usados (1000 y 400000 respectivamente). En su trabajo, Yang *et al.*, 2005, explica que la temperatura de cristalización está relacionada con el peso molecular del polímero, de esta forma al disminuir el peso molecular de este, aumenta la temperatura de cristalización.

Igualmente, las líneas binodales presentan diferencias ya que se utilizan solventes diferentes, lo que hace que cambie la turbidez de las mezclas debido a la composición química de cada solvente. Además, según estudios de Yang *et al.*, 2000, la disminución de los puntos de nube de la línea binodal del sistema PP/soja (línea punteada, Kim *et al.*, 1995) con respecto a la línea binodal del sistema PP/aceite de palma (línea continua, autor), se debe a que aumentó la entropía de la mezcla polímero solvente.

Según la información obtenida del diagrama de fases del sistema polipropileno-aceite de palma, se podría trabajar entre el 20 al 60%p/p de PP (separación líquido-líquido) (Hu *et al.*, 2002) (Kim *et al.*, 1995). Sin embargo, trabajar con concentraciones superiores al 60% e inferiores al 20% p/p de PP es difícil, ya que se presentan dificultades en la homogenización de la mezcla. Estos problemas también fueron reportados por Matsuyama *et al.*, 2001, quien trabajó con mezclas PP/parafina líquida. De acuerdo a pruebas preliminares realizadas en el marco del presente estudio, se decidió trabajar solo con composiciones del 20 y 30 %p/p de PP.

2.2. Piloto diseñado para la elaboración de membranas de fibra hueca

Se diseñó un piloto para la elaboración de fibras huecas configurado para un proceso continuo (ver Figura 5). Los elementos que componen el piloto son: la extrusora, el *spinneret*, el baño de enfriamiento, el hilador y el depósito de aceite.

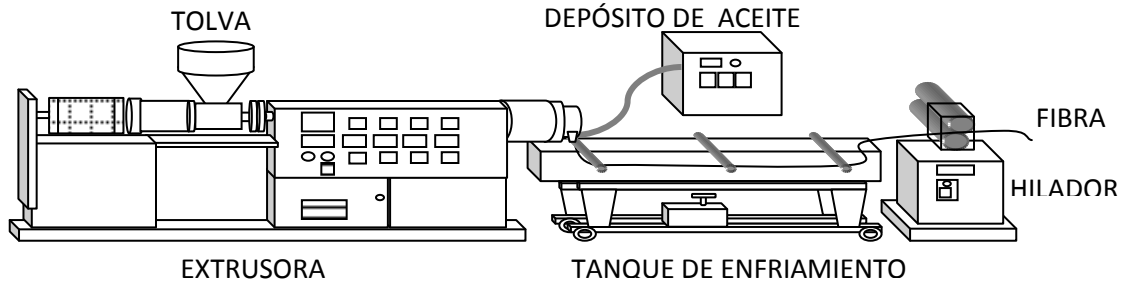


Figura 5. Planta piloto diseñada. Fuente: Autor

A continuación se presentan las características de cada uno de los componentes de este piloto:

Extrusora

En la extrusora mostrada en la Figura 6, el sistema de alimentación es una tolva en la que el material fluye por acción de la gravedad, el dispositivo de fusión-plastificación, bombeo y mezclado está constituido por un tornillo de Arquímedes que gira en el interior de un cilindro calentado mediante resistencias eléctricas tipo abrazadera estándar, carga máxima de 4 W/cm^2 .



Figura 6. Extrusora. Fuente: Autor

La parte esencial de la extrusora es el sistema cilindro-tornillo, que como consecuencia del giro, compacta el alimento sólido, funde el polímero y lo transporta hacia el spinneret, produciendo la presurización y el mezclado del material. El tornillo está dividido en dos secciones, la primera es el tornillo mostrado en la Figura 7, el cual tiene 80 cm de longitud.



Figura 7. Tornillo de la extrusora. Fuente: Autor

La segunda sección del tornillo es el mezclador mostrado en la Figura 8, el cual tiene 20 cm de longitud y cumple la función de homogenizar el material que va hacia el *spinneret*. Este es un mezclador tipo rohoide, el cual se diseña para permitir una mejor mezcla de los compuestos de la extrusión, con mejor homogeneidad, transporte del flujo másico y sin generar altos esfuerzos de cizalla y caída de presión.

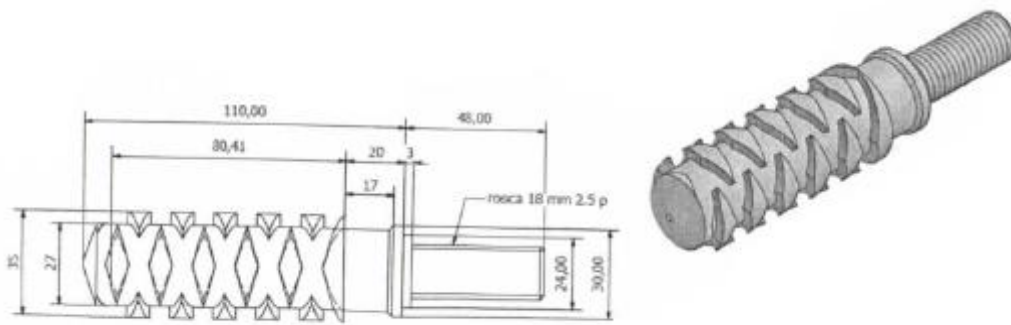


Figura 8. Mezclador. Fuente: Autor

La extrusora está dividida en cuatro zonas a lo largo del tornillo representadas en la Figura 9.

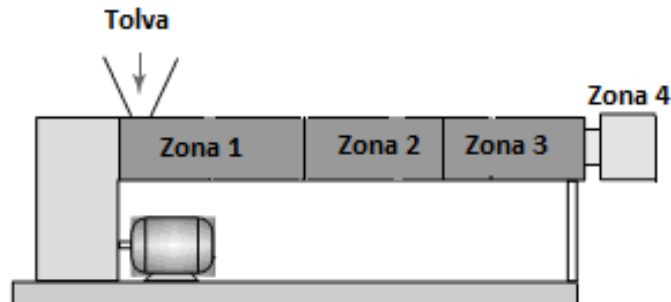


Figura 9. Zonas de la extrusora. Fuente: Autor

- ZONA 1: Es la zona de la alimentación más cercana a la tolva, en la cual la profundidad del tornillo es mayor, tiene como objetivo compactar el alimento (a 160 °C) y transportarlo hacia la siguiente zona. Tiene una longitud de 20 cm.
- ZONA 2: Es la zona de transición o compresión, en la cual la profundidad del canal disminuye y en donde ocurre la fusión del material (a 180°C). Tiene una longitud de 30 cm.
- ZONA 3: Es la zona de homogenización del material (a 180 °C), tiene una longitud de 30 cm.
- ZONA 4: En esta zona el material fundido y homogenizado es presurizado para forzarlo a atravesar el *spinneret*. Tiene una longitud de 20 cm.

Spinneret

Es una boquilla especial para la elaboración de fibras huecas, el principio fundamental consiste en hacer pasar por el centro de la fibra, el solvente (aceite de palma) y de esta forma asegurar que sea hueca. El *spinneret* tiene un orificio como el que se muestra en la Figura 10(a). El aceite entra al *spinneret* como se muestra en la Figura 10(b) mediante una manguera con una boquilla especial.

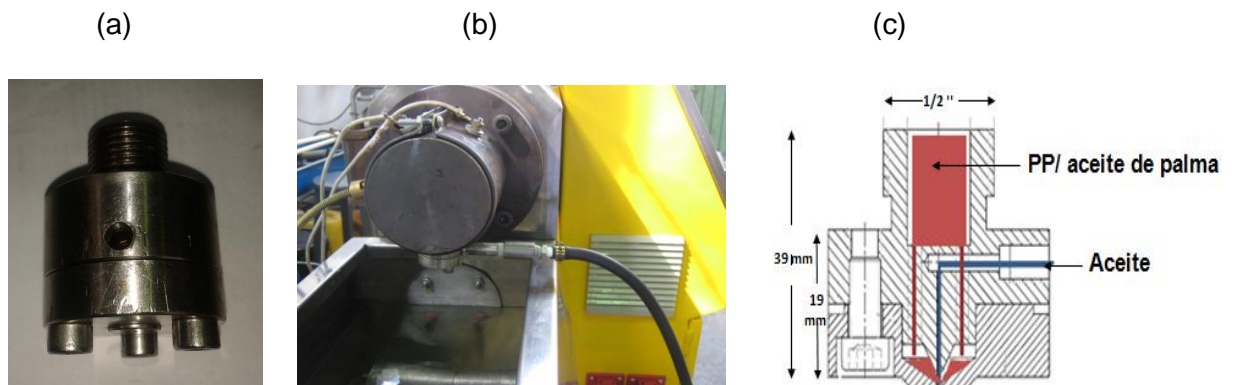


Figura 10. Spinneret. a) Entrada de aceite al spinneret. b) Spinneret instalado en la extrusora. (c) Plano del spinneret. Fuente: Autor

En la Figura 10 (c) se muestra el plano del *spinneret*. En él se puede distinguir la trayectoria que tiene el aceite de palma y la mezcla polímero/solvente. Este tiene rosca de $\frac{1}{2}$ " y diámetro interno y externo de la salida de la fibra de 0,6 y 0,8 mm respectivamente.

Tanque de enfriamiento

El tanque de enfriamiento mostrado en la Figura 11, está elaborado en acero inoxidable y dispone de tres rodillos como el mostrado en la Figura 11b). Estos rodillos conducen la fibra hacia el hilador. Además, posee un sistema de recirculación de agua que permite regular la temperatura en la zona 1 de extrusión y así evitar que el material funda antes de ser transportado.



Figura 11. (a) Tanque de enfriamiento. (b) Rodillos del tanque de enfriamiento. Fuente: Autor

Hilador

El hilador mostrado en la Figura 12(a) dispone de un control de velocidad (5-100 rpm) relacionada con el giro de los rodillos mostrados en la Figura 12 (b). Los cuales están elaborados en caucho y entre ellos pasa la fibra.

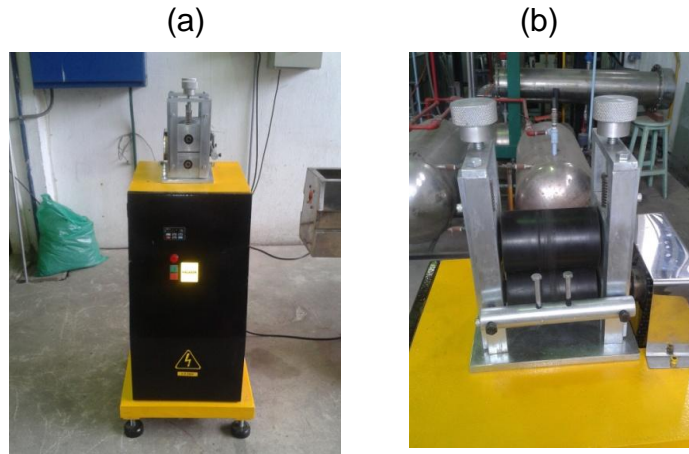


Figura 11. (a) Hilador. (b) Rodillos del hilador. Fuente: Autor

Depósito de aceite

El depósito de aceite, mostrado en la Figura 13 (a), contiene un sistema de calentamiento que consta de dos resistencias tipo tubular para inmersión, una bomba que lleva el aceite mediante una manguera hacia el spinneret, y una termocupla mostradas en la figura 13 (b).

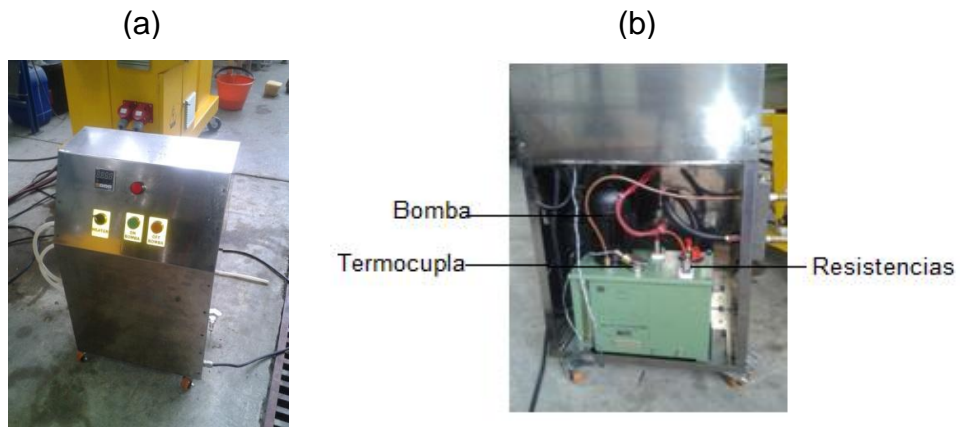
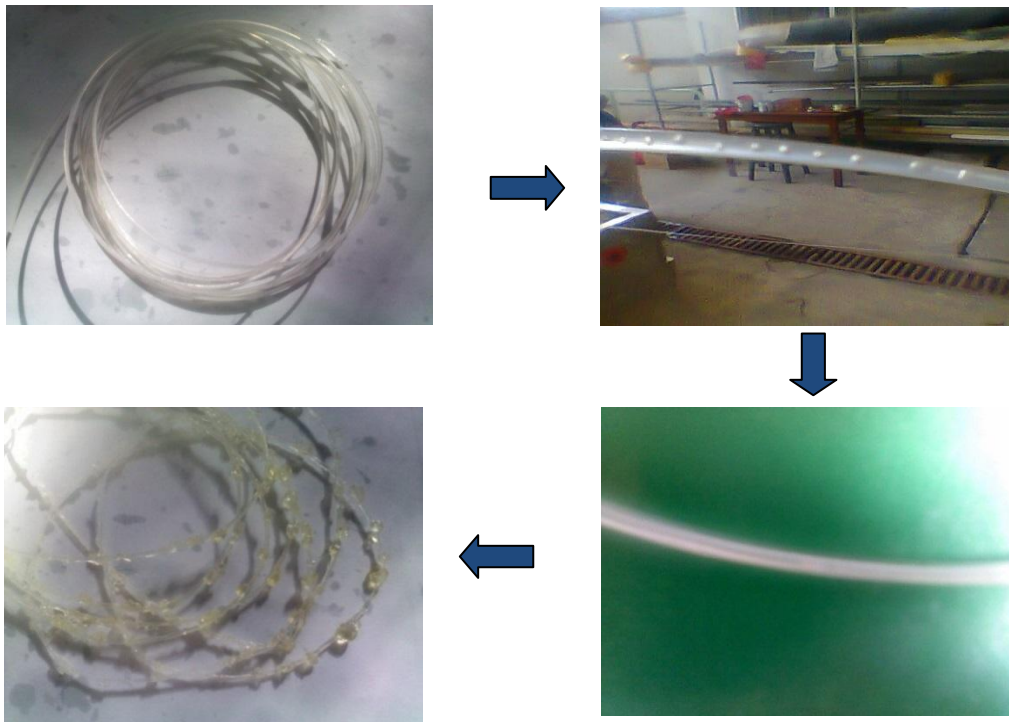


Figura 12. (a) Depósito de aceite. (b) sistema de calentamiento del depósito de aceite. Fuente: Autor

2.3. Condiciones de operación para obtener una fibra hueca.

En la etapa de implementación del piloto se buscaron las condiciones de operación que aseguren la obtención de una fibra hueca. Durante este proceso se encontraron algunos inconvenientes que fueron solucionados en el transcurso del proyecto. En la Figura 14 se muestra en orden cronológico las fibras obtenidas hasta obtener la fibra hueca.

La primera fibra obtenida fue completamente sólida debido a que la temperatura de extrusión (270°C) no fue la adecuada y el aceite no lograba pasar por el centro de la fibra. Posteriormente se variaron parámetros como la temperatura de extrusión, flujo de aceite en el *spinneret* y concentración de polímero, hasta encontrar las condiciones mínimas y máximas de operación para obtener una fibra hueca.



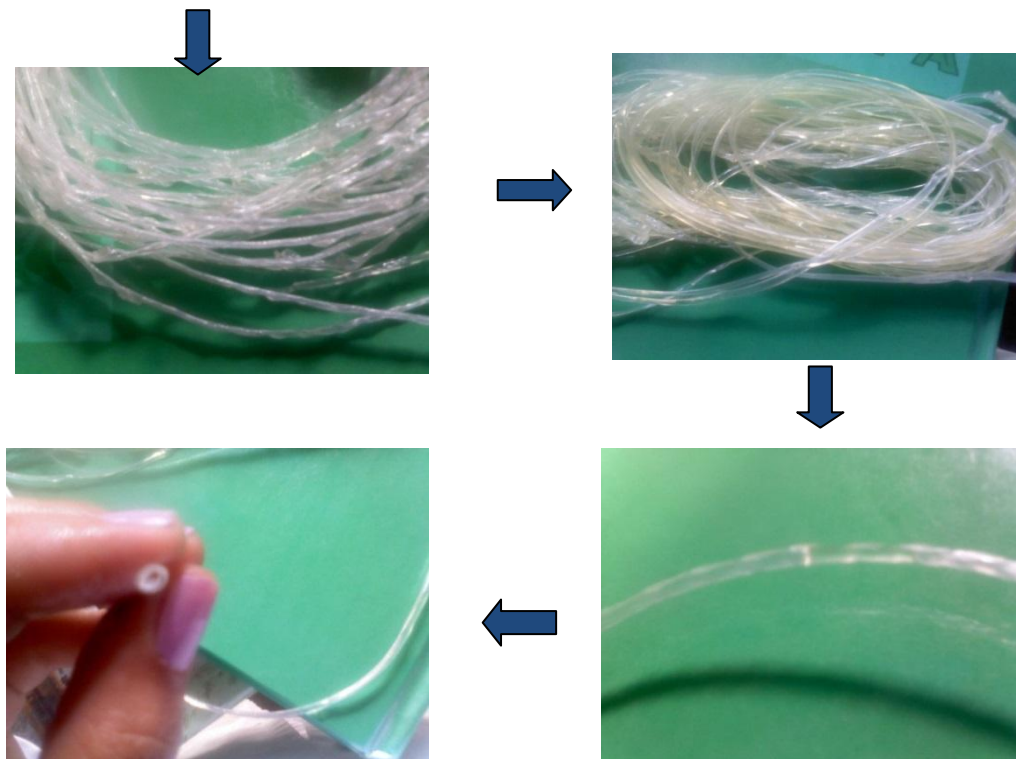


Figura 13. Fibras obtenidas. Fuente: Autor

La Tabla 2 resume las condiciones de operación, determinadas durante la etapa de implementación. Para cada concentración se determinaron condiciones de operación diferentes, ya que las características de las fibras cambiaban según la composición. A mayor concentración la fibra fue más estable físicamente. Estas condiciones se definieron a través de pruebas experimentales preliminares y a partir de datos iniciales obtenidos de la literatura.

Tabla 2. Condiciones de operación del piloto para una concentración del 20%p/p y 30 % p/p de PP.

Variables	20 % p/p		30 % p/p	
	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo
Temperatura de la extrusora °C	230	200	250	220
Distancia al baño de enfriamiento (cm)	15	5	15	5
Velocidad de recogida (rpm)	20	15	26	18

Fuente: Autor

Establecidas las condiciones de operación se realizaron los experimentos mostrados en la Tabla 4. Se hizo un diseño factorial de dos niveles 2^k con 4 parámetros para un total de 16 experimentos.

Tabla 3. Experimentos realizados

N° Experimentos	Composición %p/p	Temperatura de la extrusora (°C)	Distancia al baño de enfriamiento (cm)	Velocidad de recolección (rpm)
1	20	230	15	20
2	20	230	15	15
3	20	230	5	20
4	20	230	5	15
5	20	200	15	20
6	20	200	15	15
7	20	200	5	20
8	20	200	5	15
9	30	250	15	26
10	30	250	15	18
11	30	250	5	26
12	30	250	5	18
13	30	220	15	26
14	30	220	15	18
15	30	220	5	26
16	30	220	5	18

Fuente: Autor

2.2.2. Caracterización de las fibras huecas

En la Figura 15 se muestran las imágenes MEB de algunas de las fibras elaboradas durante este trabajo. Se tomaron imágenes de la sección transversal y longitudinal de para cada una de las muestras obtenidas. Las imágenes de la sección longitudinal (imágenes 15b, 15e, 15h, 15k) muestran que son poco porosas, pero en la sección transversal (imágenes 15a,15d, 15g,15j) se puede observar que presentan morfología variable y espesores diferentes de acuerdo a las condiciones de elaboración.

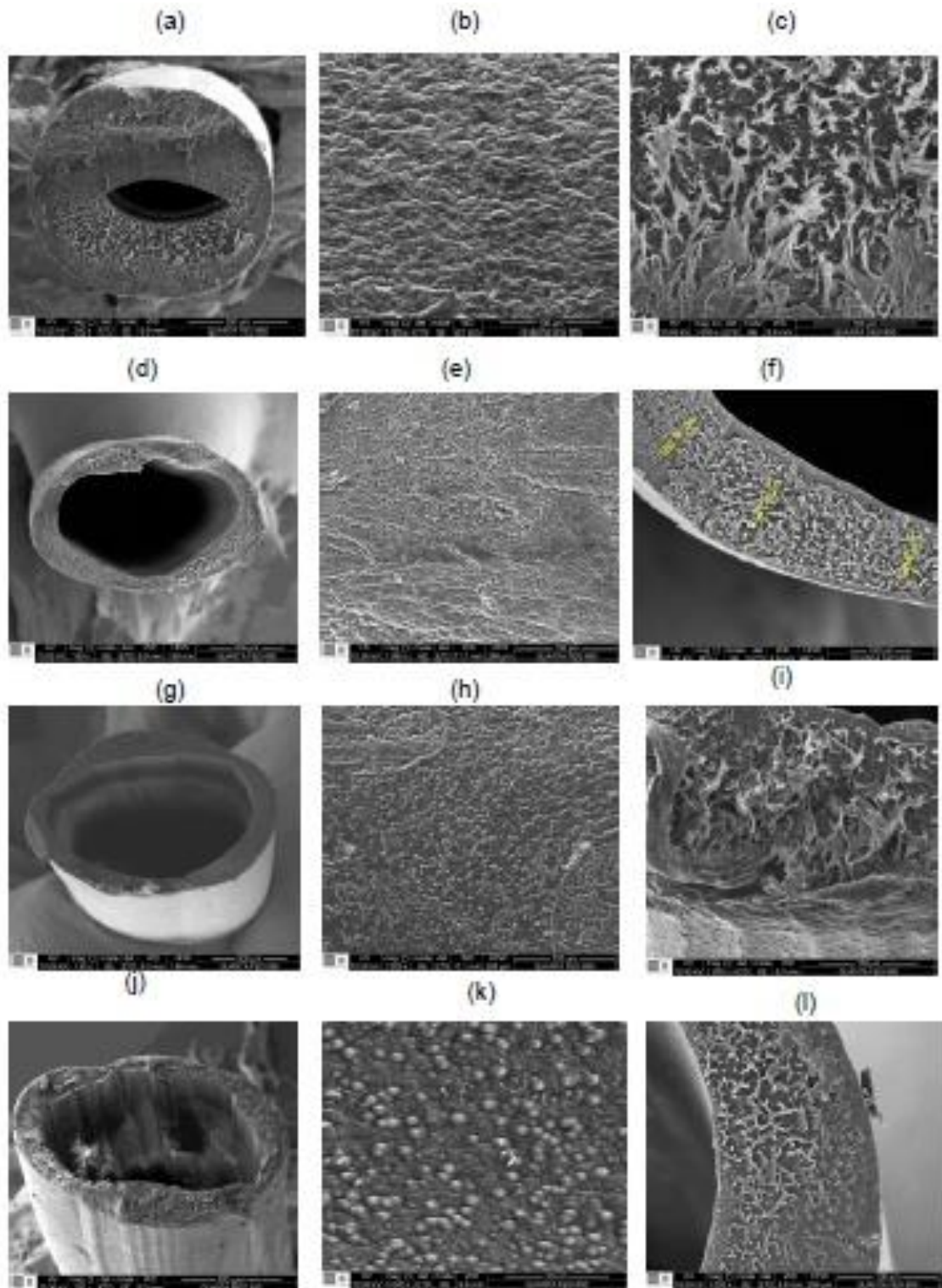


Figura 14. Imágenes MEB de las fibras huecas de PP/aceite de palma. (a), (d), (g), (j), sección transversal. (b), (e), (h), (k) sección longitudinal. (c), (f), (i), (l) vista ampliada de una parte de la sección transversal. Fuente: Autor

En la Tabla 4 se presentan el diámetro interno y el espesor promedios para cada una de las fibras obtenidas. De esta tabla se puede observar que el diámetro interno de las fibras está en el rango de 0,629-2,004 mm; el cual es superior a el rango reportado por Yang *et al.*, 2005 de 0,73-0,86 mm.

Espesores de fibras huecas reportados por Yang *et al.*, 2005 oscilan en el rango de 0,12-0,16 mm, los cuales son menores a los obtenidos en este trabajo; entre 0,162-0,5983 mm. Según la literatura el diámetro y el espesor de las fibras no tienen significancia con respecto a las condiciones de operación; estas tienen influencia en la determinación de la porosidad y diámetro de poro de las fibras.

Tabla 4. Diámetros internos y espesor de las fibras obtenidas

Concentración [%p/p]	Temperatura de la extrusora [°C]	Distancia al baño de enfriamiento [cm]	velocidad de recolección [rpm]	Diámetro interno [mm]	Espesor [mm]
30	220	15	18	1.055	0.192
30	250	15	26	2.004	0.316
30	250	5	26	1.691	0.169
30	220	5	18	0.629	0.5983
30	250	15	18	1.26	0.1633
30	220	5	26	1.638	0.2658
30	220	15	26	1.571	0.194
30	250	5	18	1.795	0.44
20	230	15	15	1.114	0.211
20	230	5	15	1.142	0.302
20	230	5	20	1.298	0.23
20	200	5	20	1.424	0.162
20	200	15	15	1.171	0.263
20	200	5	15	1.051	0.438
20	230	15	20	1.478	0.263
20	200	15	20	1.206	0.527

Fuente: Autor

CONCLUSIONES

- Se implementó el primer piloto de laboratorio diseñado para la elaboración de fibras huecas de polipropileno en Colombia, determinándose los rangos de operación para las composiciones trabajadas; para la temperatura de extrusión: 230-200°C (20%p/p) y 250-220°C (30% p/p), distancia al baño de enfriamiento de 5-15 cm (20%p/p y 30%p/p) y velocidad de recogida de 15-20 rpm (20%p/p) y 18-26 (30%p/p).
- Se determinó el diagrama de fases para el sistema polipropileno-aceite de palma y se encontró que la zona que asegura la separación de fases se encuentra ubicada entre el 20- 60 %p/p de PP. Dicho diagrama muestra la posibilidad de obtener estructuras porosas.
- Se obtuvieron fibras huecas de PP/aceite de palma con una estructura densa, diámetro interno entre 0,629-2.004 mm y espesor entre 0,12-0,16 mm, los cuales no presentaron significancia con respecto a las condiciones de operación.

RECOMENDACIONES

Dando continuidad al proyecto, se propone evaluar la influencia que puede tener el tiempo de mezclado del polipropileno y el aceite de palma, en la porosidad y el diámetro de poro de las fibras huecas.

Para conseguir diámetros y espesores menores a los reportados en este trabajo se debe considerar un *spinneret* con diámetro menor.

BIBLIOGRAFÍA

Berghmans, H. Berghmans, H. Meijer and J. Mewis, Phase behaviour and structure formation in solutions of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) in cyclohexanol, *Polymer*, 36 (1995) 3085.

Cenipalma. Muestreo del parámetro DOBI en tanques de despacho de 25 plantas extractoras colombianas. Área Usos Alternativos del Aceite de Palma y Palmiste (oleoquímica). 2009.

Chang H.Y., P.L. Li and S.C. Wang, Thermodynamics of thermally induced phase separation of iPP–DBP–DOP ternary solution by pseudobinary approach, *J. Chem. Ind. Eng. (China)*, 56 (2005) 981–988.

Fedepalma. Cultivo de palma de aceite modelo de desarrollo sostenible. 2012

Grijpma, D.W., and Feijen, J. (2003) Porous polymeric structures for tissue engineering prepared by a coagulation, compression moulding and salt leaching technique. *Biomaterials* **24**, 1937-1947.

Ho, M.H., Kuo, P.Y., Hsieh, H.J., Hsien, T.Y., Hou, L.T., Lai, J.Y., and Wang, D.M. (2004) Preparation of porous scaffolds by using freeze-extraction and freeze-gelation methods. *Biomaterials* **25**, 129-138.

Hu, Y.H., Grainger, D.W., Winn, S.R., and Hollinger, J.O. (2002) Fabrication of poly(alpha-hydroxy acid) foam scaffolds using multiple solvent systems. *J. Biomed. Mater. Res.* **59**, 563-572

Kim, J.R. Hwang, U.Y. Kim and S.S. Kim, Operation parameters of melt spinning of polypropylene hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.*, 108 (1995) 25–36.

Lloyd, K.E. Kinzer and H.S. Tseng, Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. 1. Solid–liquid phase separation, *J. Membr. Sci.*, 52 (1990) 239–261.

Masselin, L. Durand-Bourlier, J. Laine, P. Sizaret, X. Chasseray, D. Lemordant, Membrane characterization using microscopic image analysis, *J. Membr. Sci.* 186 (2001) 85–96.

Matsuyama, M. Teramoto and S. Kudari, Effect of diluents on membrane formation via thermally induced phase separation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82 (2001) 169–177.

McGuire K.S., D.R. Lloyd, G.B.A. Lim, Microporous membrane formation via thermally-induced phase separation: VII. Effect of dilution, cooling rate, and nucleating agent addition on morphology, *J. Membr. Sci.* 79 (2003) 27–34.

Munk, P. en *Introduction to Macromolecular Science*; John Wiley & Sons: New York 1989;p. 124.

Nunes, T. Inoue, Evidence for spinodal decomposition and nucleation and growth mechanism during membrane formation, *J. Membr. Sci.* 111 (2002) 93–103.

Lal, R. Bansil, Light-scattering study of kinetics of spinodal decomposition in a polymer solution, *Macromolecules* 24 (2000) 290–297.

Lee H.K., A.S. Myerson and K. Levon, Nonequilibrium liquid-liquid phase separation in crystallizable polymer solution, *Macromolecules*, 25 (1992) 4002–4010.

Tangsathitkulchai, C.; Sittichaifaweekul, Y.; Tangsathitkulchai, M. 2004. Temperature Effect on the Viscosities of Palm Oil and Coconut Oil Blended with Diesel Oil. *Jaocs* 81(4): 401-405.

Shang, H. Matsuyama, M. Teramoto, D.R. Lloyd and N. Kubota, Preparation and membrane performance of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) hollow fiber membrane via thermally induced phase separation, *Polymer*, 44 (2003) 7441–7447.

Sun H., K.B. Rhee, T. Kitano and S.I. Mah, HDPE hollow-fiber membrane via thermally induced phase separation. Factors affecting the water permeability of the membrane, *J. Appl. Polym. Sci.*, 75 (2000) 1235–1242.

Yang, Preparation and morphology controlling of iPP hollow fiber microporous membrane via thermally induced phase separation, Ph.D. Thesis, Tianjin University, China, 2005.

Yang, J.-S. Perng, Comparison of solvent removing methods of microporous polypropylene tubular membranes via thermally induced phase separation using novel solvent: camphene, *J. Polym. Res.* 6 (1999) 251–258.

Young, T.H., D.J. Lin, J.J. Gau, W. Chuang and L.P. Cheng, Morphology of crystalline Nylon-610 membranes prepared by the immersion-precipitation process: competition between crystallization and liquid-liquid phase separation, *Polymer*, 40 (1999) 5011–5021.

Vadalia, H.K. Lee, A.S. Myerson and K. Levon, Thermally induced phase separation in ternary crystallizable polymer solutions, *J. Membr. Sci.*, 89 (1994) 37–50.

Zaliha, O.; Chong, C.; Cheow, S.; Norizzah, A.; Kellens, M. 2004. Crystallization Properties of Palm Oil by Dry Fractionation. *Food Chemistry* 86: 245-250.

ANEXOS

ANEXO A. PROTOCOLO DE MANEJO

PARA operar el piloto primero se debe encender el breaker principal, luego se enciende el equipo desde el tablero de control, iniciando con el calentamiento de cada una de las zonas. Este proceso de calentamiento demora 2 h en el cual la temperatura se eleva gradualmente hasta llegar al límite deseado con el que se logra fundir el material.

Luego se enciende la bomba de agua para iniciar el sistema de refrigeración de la alimentación.

El depósito de aceite debe calentarse hasta 100°C, este proceso demora aproximadamente 2 h.

Después de preparar el equipo se instala el spinneret al cabezal de la extrusora (no se instala antes para evitar que el spinneret se tape), se enciende la bomba del depósito de aceite y se inicia probando que salga aceite por el spinneret y así comprobar que este esté libre de obstrucciones y garantizar después que el aceite quede en el centro de la fibra. La válvula que regula la salida de aceite debe estar en la posición 1 y en el manómetro debe registrar 2 psi

Luego se llena la tolva con la mezcla preparada anteriormente de polipropileno aceite de palma y se enciende el motor que mueve el tornillo y se gradúa la velocidad a la cual se quiere operar, (se recomienda operar a 20 rpm) entonces la masa fundida se moverá hasta salir por el spinneret. Este proceso demora aproximadamente 20 min en los cuales la mezcla es transportada hacia el spinneret.

El producto fundido pasa al baño de enfriamiento por las guías de los tornillos, luego la fibra enfriada pasa a los rodillos del hilador donde se ajusta la velocidad a

20rpm. Los rodillos deben estar separados entre si para evitar que la fibra se aplane.

Después de realizar las pruebas se apaga primero el motor que mueve el tornillo y se deja que solo salga aceite, esto es con el fin de evitar obstrucciones, luego se apaga la bomba del depósito de aceite.

El spinneret debe ser retirado inmediatamente se apaga el equipo para evitar que residuos de la mezcla de polímero y aceite se solidifiquen, para lo cual se retiran las mangueras.

ANEXO B. LIMPIEZA DEL EQUIPO

Limpieza de la extrusora.

Después de cada corrida se debe quitar el spinneret y poner en funcionamiento el tornillo de la extrusora para retirar el material que pueda quedar.

Limpieza del spinneret

El spinneret se debe limpiar inmediatamente se retira de la extrusora, para esto se retiran los tornillos de la parte inferior y se retira el material, luego se retira el tornillo de la parte interna y se limpia con un una espátula metálica. Para destapar el orificio por donde sale el aceite se recomienda calentar el spinneret con un mechero e introducir un filamento metálico por este orificio. Para una limpieza eficaz se utiliza aire comprimido para quitar los pequeños residuos.

Limpieza de tanque de enfriamiento

El tanque debe vaciarse y lavarse con jabón para eliminar los residuos de aceite que se generan en cada corrida, para esto se desconecta la manguera de la recirculación de agua y se dispone a vaciar.

Limpieza del depósito de aceite

El depósito de aceite debe ser vaciado aproximadamente cada semana de uso para evitar, que por el continuo calentamiento, se deteriore el aceite y se generen residuos. Para esto se dispone la manguera de salida de aceite en un recipiente y se enciende la bomba para vaciarlo, luego se retira la tapa superior del depósito y se limpia el tanque en su interior.